

MÚZEUMI FÜZETEK

AZ ERDÉLYI NEMZETI MÚZEUM TERMÉSZETTÁRAINAK
(ÁLLAT-, ÁSVÁNY-, NÖVÉNYTÁR) ÉS AZ ERDÉLYI MÚZEUM EGYE-
SÜLET TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLYÁNAK

ÉRTESÍTŐJE.

IV. kötet.

1909.

1. szám.

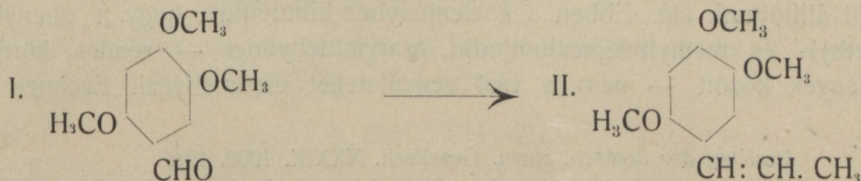
Közlemény a Kolozsvári M. Kir. F. J. Tud. egyetem vegytani intézetéből.

Az asarylaldehydnek néhány rendellenes tulajdonságáról.

Irta: DR. SZÉKI TIBOR.

A szénvegyületeknek egy igen számottevő részét képezik azok a vegyületek, melyek a $\text{C}=\overset{\text{O}}{\text{H}}$ atomuscsoportot tartalmazzák és a melyeket közös néven aldehideknek neveznek. Az egyes aldehideknek külön elnevezése attól függ, hogy milyen szerves vegyülethez van kapcsolódva a fenti jellegzetes atomuscsoport; például, ha a benzolnak helyettesíti egy hydrogenium atomusát benzaldehyd, ha toluolnak akkor toluylaldehyd a neve. Így történik az elnevezés rendszerint más hasonló esetekben is.

Az asarylaldehyd az említett elnevezés alapján tulajdonképen egy trimethoxybenzaldehyd és a következő szerkezeti képlettel bír: (I.)



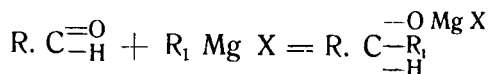
Az asarylaldehyd nevet az *Asarum europaeum* nevű növény gyökerében előforduló phenolaethernek, az asaronnak (II.) (trimethoxypropenylbenzol) nevétől nyerte, a mellyel nemcsak szerkezetileg van szoros összefüggésben, hanem előállítása is ebből történik — ez idő szerint — a leggyorsabban és leggazdaságosabban.

Úgy az asaron, valamint e tanulmányhoz szükséges mennyiségű asarylaldehyd a Kolozsvári M. Kir. F. J. Tud. egyetem vegytani intézetéből

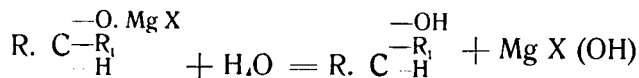
nek laboratóriumában készült. Az asaront az *Asarum europaeum* ősszel gyűjtött gyökerének vízgőzzel való lepárolásával nyertük, az asarylaldehydet pedig oly módon állítottuk elő, hogy az asaront alkalikus oldatban megfelelő mennyiségű kaliumpermanganattal óvatosan oxydáltuk.¹

Az aldehidek jelentékeny reakcióképességüknél fogva a szénvegyületeknek számos tagjával képesek egyesülni és ezeknek egynémelyikével olyan jellemző vegyületeket alkotnak, hogy gyakran ilyen vegyületek keletkezéséből (oximok, hidrazonok) következtetni lehet az aldehyd csoport jelenlétére. Ezek közé a jellegzetes vegyületek közé tartoznak újabban azok a származékok is (carbinolok), melyek a GRIGNARD-féle reagens² segítségével állíthatók elő.

Egy aldehyd valamely halogénezett szénhydrogeniumnak magnesium vegyületével a következőképen lép hatásba. Először egy additíós vegyület keletkezik,



mely utóbbi azután víz jelenlétében szétesik basisos magnesiumhalogénre és másodrendű alkoholra:



Az aldehidek tehát ezzel az eljárással másodrendű alkoholokká alakulnak át.³

Néhány évvel ezelőtt a berlini „Deutsche Chemische Gesellschaft” kiadványaiban⁴ FABINYI tanár úrral közösen egy értekezést tettünk közzé, melyben egy pár olyan vegyületet írtunk le, melyeket asarylaldehydből és bizonyos halogénezett szénhydrogeniumoknak magnesium vegyületeiből állítottunk elő. Ebben a közleményben kimutattuk, hogy a phenyl-, aethyl- és methylmagnesiumjodid, asarylaldehyddel — rendes körülmények között — nem a várt vegyületeket eredményezi. Ezeknek a

¹ Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. XXXIX. 1906. 1211.

² Halogénezett alkyl-, vagy arylvegyületek képesek absolutus aether jelenlétében, élénk forrástünemények között, magnesiummal egyesülni. Ezek a vegyületek a következő általános képlettel bírnak $R. \text{Mg X}$; mely általános képletben R egy aryl vagy alkyl gyököt, X pedig egy halogén atomust jelent. Például: jodmethyl absolutus aetheres oldatban az általános képletnek megfelelően egyesül magnesiummal, magnesiumjodmetil/illé $\text{CH}_3 \text{Mg I}$. Az ilyen vegyületek aetheres oldatait nevezzük GRIGNARD-féle reagensnek.

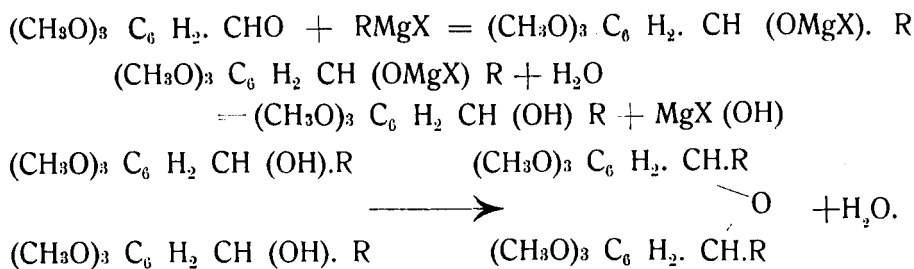
³ Kivételt képez a formaldehyd, mely hasonló körülmények között elsőrendű alkoholokat szolgáltat.

⁴ Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. XXXIX. 1906. 1218.

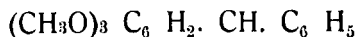
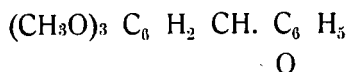
vegyületeknek egymáshatásakor ugyanis nem másodrendű alkoholok keletkeznek, hanem aetherszerű vegyületek, melyek két molecula carbinolból egy molecula víz kilépésével jönnek létre.

Az utóbbi időben néhány más halogénezett szénhydrogeniumnak magnesiumvegyületével is megkísértem az asarylaldehd egyesítését és ebben a dolgozatomban egy pár olyan vegyületről számolok be, melyeket asarylaldehdből magnesiumjódanisol, para és ortho-tolyl-magnesiumbromid, α -naphtylmagnesiumbromid, norm. propylmagnesium-odid és isobutylmagnesiumjodid segélyével állítottam elő.

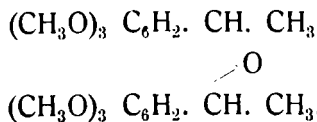
Korábbi észleléseink alapján a vegyülési folyamat az asarylaldehyd és halogénezett szénhydrogeniumoknak magnesiumvegyületei között a következő általános egyenletekkel fejezhető ki:



Például: phenylmagnesiumjodid és asarylaldehid egymáshatásakor végeredményben a *symm, di-(phenyl-trimethoxyphenyl) methyl-aether*.

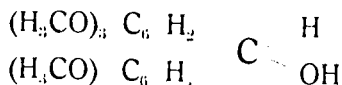


áll elő, magnesiumjodmethylből és asarylaldehiddből pedig a *symm. di- (methyl-trimethoxyphenyl) methyl-aether*.



A mint azonban mindjárt kitűnik, nem mindig képződnek ebben a reactionban ilyen aetherszerű vegyületek, hanem — ugyanazon körülmények között — gyakran a normalis másodrendű alkoholok is, sőt bizonyos zsírsorozatbeli szerves magnesiumpvegyületek alkalmazásakor néha olyan termékek is, melyek két molecula carbinolból két molecula víz lehasadásával jönnek létre és telítetlen szénlánczokat tartalmaznak.

Anisylmagnesiumjodid és asarylaldehydből nem a föltételezett di-(trimethoxyphenyl-p methoxyphenyl)-methyl aethert kaptam, hanem a *tri-methoxyphenyl-p-methoxyphenyl-carbinol-t* (asaryl-anisyl-carbinol).



Előállítás végett 0.6 gr. magnesium szalagot, 6 gr. jódanisol és 15 cm³ absolutus aether elegyében a szokásos módon föloldunk és az oldatot — apránként, folytonos hűtés és kavarás közben — 3.5 gr. asarylaldehydnek benzolos oldatába (30 cm³) öntjük. Összeöntéskor sárga csapadék keletkezik, melynek tökéletes kiválása után az egész aetheres elegyet jégdarabkákkal és híg kénsavval elbontjuk, a vizes részt az aetherestől csapos tölcser segélyével elkülönítjük és azután még tiszta aetherrel kétszer kirázzuk. A káliumcarbonáttal szárított aetheres részből — az aether elpárologtatása után — egy sárgás színű nyúlós termék marad vissza, mely csakhamar kristályossá szilárdul meg, ha azt egy kevés hideg alkohollal összekavarjuk. A forró alkoholból többször átkristályosított anyag fehér kristályokat képez, melyek 90° C-on olvadnak. Víznek kivételével, majdnem valamennyi használatosabb oldószerben igen jól oldódnak. Tömény kénsav meggyvörös színnel oldja.

Analysis. Anyag : 0.1851 gr., CO₂ : 0.4545 gr. H₂O : 0.1135 gr.

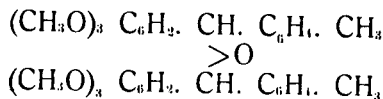
C₁₇H₂₀O₃. Számított C%_o = 67.10, H%_o = 6.57

Talált „ = 66.96, „ = 6.81.

‡

Magnesium-para-brómtoluol és asarylaldehyd egyesüléséből nem másodrendű alkohol keletkezett, hanem egy aetherszerű vegyület, mely szerkezetileg hasonlít a phenylmagnesiumjodid és asarylaldehydből képződött vegyülethez. E kiindulási anyagokból fölépített vegyület tehát *symm. di- (trimethoxyphenyl-para-tolyl) methyl aether*-nek nevezhető.

Az analysis eredményei jól találnak a



képletre számított értékekkel.

Anyag : 0.1868 gr., CO₂ : 0.5004 gr., H₂O : 0.1163 gr.

Anyag : 0.2145 gr., CO₂ : 0.5740 gr., H₂O : 0.1434 gr.

C₃₄H₃₈O₇. Számított C%_o = 73.11 H%_o = 6.81

Talált „ = 73.05, 72.98 „ = 6.91, 7.27.

E vegyületet 5 gr. para-brómtoluolból, 0·6 gr. magnesiumszalagból és 3·5 gr. asarylaldehydből ugyanolyan módon állítjuk elő, mint a hogyan az asaryl-anisyl-carbinolt sikerült nyernem. Tisztítása végett azonban nem alkoholból, hanem ligroinos benzolból kristályosítjuk. A kristályok színtelenek, 175° C-on olvadnak és tömény kénsavban sötétvörös színnel oldódnak.

‡

Ortho-tolylmagnesiumbromidból és asarylaldehydből azonban már nem voltam képes — a rendes eljárással — egy kristályos testet előállítani. De hogyha e két kiindulási anyagból kapott és az aetheres benzolban lebegő csapadékot, visszafolyású hűtővel ellátott lombikban három órán körösztül forraltam és az aethernek, meg benzolnak elpárologtatása után kapott maradékot paraffinafürdőben másfélóra hosszat 130°-ra melegítettem, akkor az elbontás és az aetheres kivonás után egy sűrűn folyó tömeget kaptam, melyből 24 órai állás után szintelen apró kristályok váltak ki, ha azt előzetesen kevés forró ligroinos benzolban föloldottam. A kristályok teljesen tiszta állapotban 85°-on olvadnak és tömény kénsavval szemben az előbbi vegyülethez hasonló módon viselkednek.

Az analysisek és oxymethylcsoport meghatározások alapján ebben az esetben nemcsak vízkiválás történt, hanem egy oxymethyl csoport is lehasadt. Az alábbi eredmények a legjobban megfelelnek egy $C_{32}H_{32}O_5$ összetételű vegyületnek.

Anyag: 0·2040 gr., CO_2 : 0·5812 gr., H_2O : 0·1220 gr.

Anyag: 0·1850 gr., CO_2 : 0·5270 gr., H_2O : 0·1134 gr.

$C_{32}H_{32}O_5$. Számított $C\%$ = 77·95 $H\%$ = 6·29

Talált „ = 77·70, 77·74 „ = 6·64, 6·75

Oxymethyl-meghatározás ZEISEL szerint.

0·2104 gr. anyag adott 0·4814 gr. AgJ-ot

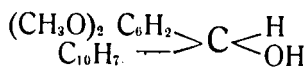
Számított $OCH_3\%$ = 39·40

Talált $OCH_3\%$ 39·35.

E vegyületnek közelebbi tanulmányozását még folytatni szándékozom.

‡

Ha asarylaldehyde — a szokásos módon — α -naphtylmagnesiumbromiddal hatunk, akkor a magnesiumvegyület elbontása után egy másodrendű alkoholt, a *trimethoxyphenyl-naphtyl-carbinolt* kapjuk jó nyereséggel



Alkoholból jól fejlődött kristályok alakjában válik ki és 132°-on olvad. Tömény kénsavban pompás ibolya színnel oldódik.

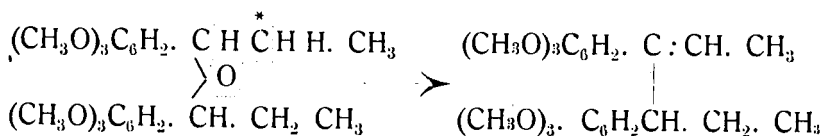
Anyag: 0.2075 gr., CO₂: 0.5604 gr., H₂O: 0.1206 gr.

C₂₀H₂₀O₄. Számított. C% = 74.07, H% = 6.17

Talált. „ = 73.65, „ = 6.45

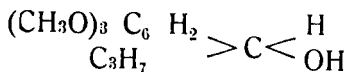
#

Aethylmagnesiumjodid és asarylaldehyd egymásrahatásából — mint a hogyan azt FABINYI tanár úrral már megállapítottuk — nem a várt *symm. di- (aethyl-trimethoxyphenyl)- methyl-aether* képződik, sem pedig az *aethyl-trimethoxyphenyl carbinol* vagy a megfelelő propenyl lánczú vegyület (*asaron*), mely esetleg ebben a vegyfolyamatban szintén előállhatott volna, hanem a *3,4,di- (trimethoxyphenyl) 2-hexen*.



Hogy az aethylmagnesiumjodid alkalmazásánál a végtermék nem egy aether, hanem az elsődlegesen létrejött aetherből egy molecula víz kilépése folytán képződő hexen lánczú vegyület, holott az előbb leírt hasonló esetekben ilyen vegyület nem áll elő, azt érthetővé teszi azon körülmény, hogy az eddig említett aetherszerű vegyületek víz leadására nem alkalmasak, mivel bennök methyl csoport, vagy pedig aromás gyűrű foglalja el — a képletben csillaggal jelölt helyen — a reactióra képesebb methylen csoport helyét, ebben az esetben pedig a víz képződése a methylen csoport jelenléte folytán lehetséges.

Ezeknek alapján valószínűnek látszott, hogy sikerülni fog normalis propyljodiddal is — melyben a megfelelő helyen szintén methylen csoport van — ilyen telítetlen lánczú vegyületet állítanom elő. Amint azonban kitűnt, normalis másodrendű alkoholt kaptam a remélt telítetlen vegyület helyett és pedig a *trimethoxyphenyl-norm.-propyl-carbinolt*.



Más végtermékhez még módosításokkal (hevítés, enyhe vízelvonó anyagok alkalmazása stb.) sem voltam képes eljutni

Előállítására 0.6 gr. magnesium szalagot, 4.5 gr. norm. propyljodidot és 3.5 gr. asarylaldehydét használtam, melyeket az általánosan ismert

módon egyesítettem egymással. Az aetherből átkristályosított végtermék egy fehér kristályos vegyület, mely 84° -on olvad és tömény kénsavban sárga színnel oldódik.

Anyag : 0.1748 gr., CO_2 : 0.4153 gr., H_2O : 0.1338 gr

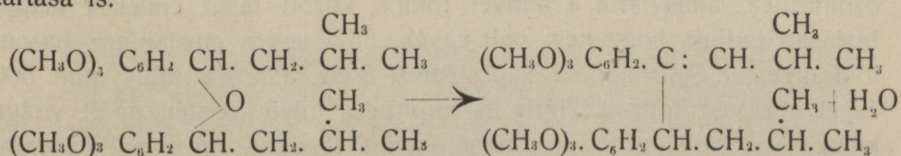
$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ Számított $\text{C}\%$ 65.00 $\text{H}\%$ 8.33

Talált „ 64.79 „ 8.50

‡

Ellenben magnesiumisobutyljodid alkalmazásával sikerült a 3,4 di (trimethoxyphenyl) 2 hexenhez hasonló vegyületet előállítanom a következő általános és egyszerű eljárással: 5 gr. isobutyljodidból és 0.6 gr. magnesium szalagból készült aetheres oldatot hűtés közben 3.5 gr. asarylaldehydnek benzolos oldatába öntöttem és a keletkezett csapadékot jégdarabokkal, majd híg kénsavval bontottam el. Az elkülönített aetheres részt natrium-bisulfittal többször kiráztam és kihevített kálium-carbonattal szárítottam. Az aether elpárologtatása után visszamaradt kristályos tömeg forró alkoholból többször átkristályosítva 81° -on olvad. Tömény kénsavban sárgás-vörös színnel oldódik. Benzolos oldatához brómot csöppentve azt — brómhydrogeniumsav fejlődése nélkül — elszínteleníti.

Az analysis eredményei, valamint az oxymethyl meghatározások a 2,7—dimethyl- 4,5—di- (trimethoxyphenyl) 3-octen keletkezése mellett bizonyítanak, valamint e vegyületnek brómmal szemben tanúsított magatartása is.



Anyag : 0.1949 gr., CO_2 : 0.5100 gr., H_2O : 0.1572 gr.

$\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_6$ Számított $\text{C}\%$ 71.18 $\text{H}\%$ 8.47

Talált „ 71.36 „ 8.96

Oxymethylmeghatározás ZEISEL szerint

0.2542 gr. anyag adott 0.7586 gr. Ag J-ot

Számított $\text{OCH}_3\%$ = 39.40 Talált $\text{OCH}_3\%$ = 39.35

Tehát ebben az esetben már a magnesiumos csapadék megsavanyításakor megtörtént a víz kilépése s ezzel az aetherszerű vegyület átalakulása a telítetlen lánczúba a nélkül, hogy melegítés vagy vízelvonó anyagnak alkalmazása szükséges lett volna.